

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-213893

(43)Date of publication of application : 06.08.1999

(51)Int.Cl.

H01J 11/02
C04B 35/495
H01B 1/08
H01J 9/02
H01J 17/10
H05K 1/09

(21)Application number : 10-009484

(71)Applicant : NAMICS CORP

(22)Date of filing : 21.01.1998

(72)Inventor : YAMAZAKI TOSHIE
HASEGAWA HIROMI
HATTORI OSAMU
SEKIMOTO HIDEKI

(54) CONDUCTIVE BAKED BODY AND GAS DISCHARGE DISPLAY PANEL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce electrical resistance to enhance the contrast of tone by baking a composition containing a metal powder containing at least one kind or more from among silver, gold and the 8-th noble metals, glass powder, an organic compound containing at least one kind of metal atoms or more of the above metal group in molecules; and vanadium oxide.

SOLUTION: Of each component used for a conductive baked body, the metal powder imparts conductivity to the baked body, and particularly silver preferably be used therefor from the view point of economical property. The glass powder plays the role of adhering the conductive baked body to a substrate, and further promoting the sintering between the mutual metal powder components and collecting the metal oxide present in the composition to the substrate side by softening in the sintering. The organic compound enhances the tone and light absorption in the conductive baked body and an electrode, consisting of the conductive baked body together with vanadium oxide. More specifically, the organic compound consists of an organic acid metal salt, metal alkoxide, or metal chelate complex, and examples include silver formate, silver tetrabutoxide, silver acetylacetonate and the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-213893

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月6日

(51) IntCl.⁶ 識別記号

H 0 1 J 11/02
C 0 4 B 35/495
H 0 1 B 1/08
H 0 1 J 9/02
17/10

F I

H 0 1 J 11/02 B
H 0 1 B 1/08
H 0 1 J 9/02 F
17/10
H 0 5 K 1/09 A

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-9484

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月21日

(71) 出願人 591252862

ナミックス株式会社
新潟県新潟市濁川3993番地

(72) 発明者 山崎 敏栄

新潟県新潟市濁川3993番地 ナミックス株
式会社内

(72) 発明者 長谷川 博己

新潟県新潟市濁川3993番地 ナミックス株
式会社内

(72) 発明者 服部 修

新潟県新潟市濁川3993番地 ナミックス株
式会社内

(74) 代理人 弁理士 津国 肇 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性焼成体およびそれをを用いるガス放電表示パネル

(57) 【要約】

【課題】 銀粉末を導電性粉末として用い、ガス放電表示パネル用電極の形成に有利な方法に適し、かつ色調の問題を解消する導電性焼成体、該導電性焼成体からなる電極、およびそれをバス電極または陽極として用いるガス放電表示パネルを提供する。

【解決手段】 (A) 銀、金および第8族貴金属から選ばれる金属粉末、(B) ガラス粉末、(C) 上記と同様の金属から選ばれる金属原子含有有機化合物ならびに (D) 酸化バナジウムを含む組成物を焼成して得られる導電性焼成体；ならびにそれをバス電極として用いる交流型ガス放電表示パネル、および陽極として用いる直流型ガス放電表示パネル。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 銀、金および第8族貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属粉末；

(B) ガラス粉末；

(C) 銀、金および第8族貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属原子を分子中に含有する有機化合物；ならびに

(D) 酸化バナジウムを含む組成物を焼成して得られる導電性焼成体。

【請求項2】 (A) が、銀およびパラジウムの少なくとも1種である、請求項1記載の導電性焼成体。

【請求項3】 (C) が、銀、パラジウムおよびルテニウムから選ばれる少なくとも1種の金属を分子中に有する有機化合物である、請求項1記載の導電性焼成体。

【請求項4】 さらに、(E) 次の金属複合酸化物 Cr-Co-Mn-Fe 、 Cr-Cu 、 Cr-Cu-Mn 、 Mn-Fe-Cu 、 Cr-Co-Fe ； $(\text{FeO})_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$ で表される鉄酸化物； MnO_2 ； MoO_2 ； Cr_2O_3 ； CuO ； PdO ； RuO_2 ；および Bi_2O_3 から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を配合した、請求項1記載の導電性焼成体。

【請求項5】 請求項1記載の導電性焼成体からなる電極。

【請求項6】 放電空間を挟んで相対向する一対の基板、少なくとも一方の基板の内面に設けられ、透明電極とバス電極からなる放電維持電極、ならびに該放電維持電極の内側に順次設けられた誘電体層および保護層を備えた交流型ガス放電表示パネルにおいて、該バス電極が、請求項5記載の電極であることを特徴とするガス放電表示パネル。

【請求項7】 バス電極がパターン形成された、請求項6記載のガス放電表示パネル。

【請求項8】 放電空間を挟んで相対向する一対の基板、少なくとも一方の基板の内面に設けられた陽極、および他方の基板の内面に設けられた陰極を備えた直流型ガス放電表示パネルにおいて、該陽極が、請求項5記載の電極であることを特徴とするガス放電表示パネル。

【請求項9】 陽極がパターン形成された、請求項8記載のガス放電表示パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主としてガス放電表示パネル（プラズマディスプレイパネル、PDP）に用いられる導電性焼成体に関し、さらに詳細には、低い電気抵抗を有し、色調のコントラストの良好な導電性焼成体に関する。また、該導電性焼成体からなる電極、ならびに該電極をバス電極として用いる交流型ガス放電表示パネル、および同様に陽極として用いる直流型ガス放電表示パネルに関する。

【0002】

【従来の技術】交流型および直流型のガス放電表示パネルは公知である。たとえば、交流型ガス放電表示パネルの典型的な基本構造は、図1に示すとおりである。なお、図1は、該基本構造の要部を示すために、該パネルを切り欠き、内部を示した斜視図である。

【0003】この構造によれば、ガラスのような透光性材料からなる表示面側基板1と背面側基板2とを、所定の空間を有して互いに対向させて構成しており、該空間には、放電ガスとして希ガスを封入した構造になっている。

【0004】表示面側基板1には、透明電極3とバス電極4とから構成された、横方向に延びる、互いに平行な一対の放電維持電極からなる多数の放電維持電極対が設けられ、それらが透明な誘電体層5、さらには透明な保護層6で覆われている。同様に誘電体層7で覆われた背面側基板2には、上記の放電維持電極対と直交する多数のアドレス電極8が設けられている。これら放電維持電極対とアドレス電極8との交差部、またはその近傍には、隔壁9によって放電セルが画定され、これら各放電セルを選択的に放電させて蛍光体10を発光させることによって、表示が行われる。

【0005】放電維持電極の形成方法として、透明電極3は、たとえば表示面側ガラス基板1の一面全域にITO（インジウムスズ酸化物）膜またはネサ（酸化スズ）膜を、真空蒸着法やスパッタ法などの方法であらかじめ形成しておき、その後、ホトレジストを塗布し、露光および現像によって該透明電極を形成する部位を保護した状態でエッチング処理をし、最後にホトレジストを除去することによって、所望の電極パターンが形成される。

【0006】バス電極4は、銀、金、アルミニウムなどの導電性金属粉末を含むペーストをスクリーン印刷することによってパターンを形成した後、焼成を行うことによって得られる。あるいは、透明電極形成後の表示面側ガラス基板の一面全域にクロムや銅などの金属膜をスパッタリングなどの方法で形成しておき、その後、ホトレジストを塗布し、露光、現像によって、該バス電極を形成する部位を保護した状態でエッチング処理をし、最後にホトレジストを除去することにより、所望のパターンが形成される。

【0007】透明基板としては、ガラス基板が最も一般的である。ガラス基板上に電極および配線を形成する方法としては、上記のスクリーン印刷法およびホトレジスト法のほか、ホトリソグラフィ法、リフトオフ法、あるいはスクリーン印刷の後にエッチングを行う方法など、さまざまな方法が挙げられ、使用する材料としては、電気抵抗が低く、製造コストも安いことから、銀が一般的である。

【0008】しかしながら、銀を用いる場合、パターン

形成後、焼成によって銀とガラス基板との界面が銀白色かまたは黄土色を呈する。銀白色は、銀粉末をガラス粉末のような結着剤とともに焼結して得られた厚膜自身の色であり、黄土色は、銀粉末、結着剤であるガラス粉末、およびフロート法でガラス基板を製造する際に該基板のボトム面に付着して存在するスズの反応によって生じた色である。

【0009】このようにして、バス電極を含む放電維持電極を形成させたガラス基板を、ガス放電表示パネルの表示面側基板として使用した場合、色の表示品質に大きな影響を与える。すなわち、該バス電極が銀白色を呈すると、外光を反射してしまうので表示のコントラストが低下してしまい、黄土色を呈すると、カラー表示の色調が本来の色調とずれて、表示画面全体が黄色味を帯びて見えてしまう。

【0010】その対策の一例として、銀厚膜とガラス基板との界面に黒色ペースト膜を介在させる方法が提案されている(特開平6-12987号公報)。しかしながら、このような方法では、表示コントラストは高められるものの、工程が複雑となり、製造コストが上昇してしまう。また、別の方法として、銀粉末に黒色顔料を混ぜてペースト化することによって焼成体に黒味を帯びさせ、外光の反射を低減させて表示コントラストを向上する方法もある。しかしながら、この方法では、黒色顔料の量が少量だと不均一な状態になるばかりか、十分な効果が得られない。したがって、一般的にはかなりの量の黒色顔料を添加しなければならず、その結果、電気抵抗が大幅に上昇してしまう。さらに焼成体の表面も黒色を帯びてしまうために、表示セル内で発生した光を吸収してしまう。

【0011】一方、導電性金属粉末としてアルミニウムやニッケルなどを用いると、銀と比較して抵抗が大幅に高くなるので好ましくない。

【0012】銅を用いると抵抗は低くなるが、ガス放電表示パネルの場合、スパッタリングなどの適当な方法によって形成された銅のバス電極は、次の誘導電層や隔壁を形成する工程には酸化性雰囲気が必要なことから、その工程で酸化されて酸化銅となる。したがって、銅電極を酸化から保護するために、その表面に保護層を形成してから次工程に進む必要がある。そのうえ、銅電極は銅色を呈するために、銀を用いる場合と同様に表示画面の色調がずれてしまい、その対策として、クロムなどの黒色を呈する材料を下地として重ねてバス電極を形成する必要がある。このように、銅を用いる場合は多重層からなるバス電極を形成するので、工程が非常に複雑となり、製造コストが上昇してしまう。

【0013】以上は交流型ガス放電表示パネルにおけるバス電極の形成の例であるが、直流型ガス放電表示パネルにおける陽極の形成についても、まったく同様のことがいえる。

【0014】電気抵抗が低く、製造コストを考慮すると、これらの電極を形成するには、上記の問題点への対策を施したうえで、銀を使用する方法が最も望ましい。特に、ガス放電表示パネルにおいては、その画面サイズが今後ますます大型化されていくことや、構造がより精細化されていく方向にあることから、電極や配線の抵抗をさらに低くする必要がある。そのうえ、産業用だけでなく民生用として従来のCRTやプロジェクションタイプのTVなどに取って替わるためには、低い製造コストが極めて大きな要件となっている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、スクリーン印刷のようなガス放電表示パネル用電極の形成に有利な方法に適し、上記のような色調と光の吸収の問題を解消し、かつ導電性および諸特性が安定した導電性焼成体を提供することである。また、本発明の他の目的は、このような導電性焼成体をバス電極として用いる交流型ガス放電表示パネル、および陽極として用いる直流型ガス放電表示パネルを提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために検討を重ねた結果、電極として、銀、金または第8族金属の粉末およびガラス粉末に加えて、上記の金属原子を含有する有機化合物、および酸化バナジウムを配合して得た組成物を焼成した導電性焼成体を用いることにより、その課題を解決しうることを見出して、本発明を達成するに至った。

【0017】すなわち、本発明は、

(A) 銀、金および第8族貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属粉末；

(B) ガラス粉末；

(C) 銀、金および第8族貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属原子を分子中に含有する有機化合物；ならびに

(D) 酸化バナジウムを含む組成物を焼成して得られる導電性焼成体に関し；また、該導電性焼成体からなるバス電極；ならびに放電空間を挟んで相対向する一対の基板、少なくとも一方の基板の内面に設けられ、透明電極とバス電極からなる放電維持電極、および該放電維持電極の内側に順次設けられた誘電体層と保護層を備えた交流型ガス放電表示パネル；ならびに放電空間を挟んで相対向する一対の基板、少なくとも一方の基板の内面に設けられた陽極、および他方の基板の内面に設けられた陰極を備えた直流型ガス放電表示パネルにおいて、該バス電極または該陽極が、上記の導電性焼成体からなる電極であることを特徴とする、ガス放電表示パネルに関する。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の導電性焼成体に用いられる(A)成分は、該焼成体に導電性を与えるもので、1

種でも2種以上でもよく、銀、金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金から選ばれる金属粉末または相互の混合物もしくは合金であり、導電性および経済性から、銀もしくはパラジウムまたはその相互の混合物もしくは合金が好ましく、優れた導電性を与えることから、銀が特に好ましい。

【0019】金属粉末の形状は、球状でもリン片状でもよいが、スクリーン印刷でパターンを形成する場合には、優れた印刷精度が得られることから、球状のものが好ましい。粒径は、通常0.05~5 μm であり、0.1~3 μm が好ましい。0.05 μm 未満では、吸油量が大きすぎて印刷適性を調整しにくく、また焼成の際に収縮率が大きすぎて、クラックが発生しやすい。一方、5 μm を越えると、焼結性が悪く、電気抵抗値が高くなるほか、精度のよい印刷ラインが得られない。

【0020】(B)成分のガラス粉末は、導電性焼成体と基板とを接着させる接着剤として寄与し、さらに焼結の際に軟化することによって、(A)成分相互の焼結を促進させるとともに、組成物中に存在する金属酸化物を基板側に集める効果がある。ガラス粉末としては、ホウケイ酸鉛系、ホウケイ酸ビスマス系、ホウケイ酸亜鉛系、ホウケイ酸アルカリ金属系、ホウケイ酸アルカリ土類金属系、ホウ酸鉛系、ケイ酸鉛系などのガラスフリットが例示され、誘電体が放電表示管のように電極に近接して焼成、形成されるので、それらに対して影響を与えない温度で、かつパネルが歪まない温度で焼成が可能なことから、通常、軟化点が600℃以下のものが用いられ、580℃以下のものが好ましい。形状は特に限定されず、粒径は、通常0.1~10 μm であり、0.2~5 μm が好ましい。

【0021】焼成に供する組成物中の(B)成分の配合量は、得られる焼成体の電気抵抗が十分に小さく、かつ上記の効果が十分に得られることから、(A)成分100重量部に対して0.1~15重量部が好ましく、0.5~10重量部がさらに好ましい。

【0022】(C)成分の金属原子を分子中に含有する有機化合物は、(D)成分の酸化バナジウムとともに、本発明の導電性焼成体および該焼成体からなる電極において、色調と光の吸収を解決するための特徴的な成分である。

【0023】(C)成分の分子中に含有される金属原子は、大気中での焼成で導電性焼成体を形成しうることから、銀、金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金から選ばれる少なくとも1種であり、(A)成分の金属と同じでも、異なってもよい。経済性および資源保護の観点から、銀、パラジウムおよびルテニウムから選ばれる少なくとも1種が好ましい。このような有機化合物としては、有機酸金属塩、金属アルコキシド、および金属原子が酸素原子および/または窒素原子を介して有機基と結合している金属

キレート錯体が挙げられる。有機酸金属塩としては、ギ酸銀、酢酸銀、プロピオン酸銀、酪酸銀、ペンタン酸銀、ヘキサン酸銀、ヘプタン酸銀、オクタン酸銀、デカン酸銀、ドデカン酸銀、テトラデカン酸銀、ステアリン酸銀、アクリル酸銀、メタクリル酸銀、オレイン酸銀のような直鎖状または分岐状の脂肪酸銀；安息香酸銀、フタル酸銀のような芳香族有機酸銀；およびシュウ酸銀、マロン酸銀、コハク酸銀、アジピン酸銀、マレイン酸銀のような多価有機酸銀など；ならびにこれらに対応する有機酸パラジウム塩、有機酸ルテニウム塩などが例示される。金属アルコキシドとしては、銀テトラブトキシド、銀テトラキス(ヘキシルオキシド)、銀テトラキス(オクチルオキシド)のような銀アルコキシド；ならびにこれらに対応するパラジウムアルコキシドおよびルテニウムアルコキシドなどが例示される。金属キレート錯体としては、銀アセチルアセトナート、銀メチルアセトアセタート、銀エチルアセトアセタート、銀ブチルアセトアセタートのような銀 β -ジケトン錯体などの銀キレート錯体；ならびにそれらに対応するパラジウムキレート錯体、ルテニウムキレート錯体などが例示される。

【0024】焼成に供する組成物中の(C)成分の配合量は、電気抵抗が小さく、電極とガラス基板との界面の色調が十分に黒いことから、(A)成分100重量部に対し(C)成分中の金属原子に換算して0.5~20重量部が好ましく、1.0~15重量部がさらに好ましい。

【0025】(D)成分の酸化バナジウムは、(C)成分の存在によって、組成物の焼成工程において(A)成分の焼結を促進して、該(A)成分が焼成体の上層に偏析し、残余の成分が下層を形成するように焼成体を形成させて、得られた焼成体の上面が白く、背面が暗色になるようにする成分である。このような酸化バナジウムとしては、 V_2O_3 、 V_2O_4 および V_2O_5 が例示される。

【0026】焼成に供する組成物中の(D)成分の配合量は、得られる焼成体の電気抵抗が十分に小さく、かつ上記の効果が十分に得られることから、(A)成分100重量部に対して0.05~5重量部が好ましく、0.1~2重量部がさらに好ましい。

【0027】本発明において、(C)成分および(D)成分の効果と相まって、さらに焼成体の色調に関する上記の効果を高めるために、さらに(E)成分として、

(D)成分以外の金属酸化物を配合してもよい。該金属酸化物は、ガス放電表示パネルの製造過程でガラス基板がさらされる温度範囲内で耐熱性があり、安定なものであれば、どのようなものでよい。このような(E)金属酸化物としては、金属複合酸化物 Cr-Co-Mn-Fe 、 Cr-Cu 、 Cr-Cu-Mn 、 Mn-Fe-Cu 、 Cr-Co-Fe ； $(\text{FeO})_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$ で表される鉄酸化物； MnO_2 ； MoO_2 ； Cr_2O_3 ；C

uO; PdO; RuO₂; Bi₂O₃などが例示され、1種でも、2種以上を併用してもよい。背面の色調が良好な焼成体を得るためには、黒色ないし濃色を呈するものが好ましく、黒色を呈するものが特に好ましいが、(C)成分および(D)成分との組合せによって、それ以外の色を呈するものを用いてもよい。形状は特に限定されず、球状、リン片状、針状、不定形状など、どのような形状のものでも使用できる。粒径は、通常0.01~5μm、好ましくは0.02~2μmである。

【0028】(E)成分の配合量は、ガス放電表示パネルの設計に応じて任意に設定できるが、電気抵抗および電極とガラス基板との界面の色調の両方を満足させ、表示セル内で発生した光を吸収せず、スクリーン印刷などによるパターン形成の際の作業性に悪影響を与えないことから、(A)成分100重量部に対して0.5~20重量部が好ましく、1~15重量部がさらに好ましい。

【0029】本発明の焼成体を得るための組成物は、上記の(A)~(D)成分および必要に応じて配合される(E)成分を、たとえば有機樹脂と有機溶媒からなるビヒクルに配合し、らいかい機、ボールミル、三本ロールミルなどの適切な混練機により分散させて、ペーストの形状に調製することによって得られる。

【0030】上記のペーストに用いられる有機樹脂は、パターンの形成方法や処理方法によっても異なるが、焼成の過程で揮発または熱分解して、焼成体中に炭化物を残存させないものから適宜選択される。このような有機樹脂としては、メチルセルロース、エチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロースのようなセルロース系樹脂；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチルなどの重合体および共重合体のようなポリ(メタ)アクリル酸エステル類；ポリビニルアルコール；ポリ-α-メチルスチレン、ポリブテンなどが例示される。

【0031】該有機樹脂の有機溶媒であり、組成物の分散媒としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、アミルベンゼン、p-シメン、テトラリンおよび石油系芳香族炭化水素混合物などの芳香族炭化水素類；メントール、テルピネオール、カルベオール、ボルネオール、メンタンジオールなどのテルペンアルコール類；2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテルアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル酢酸エステル、エチレングリコールモノエチルエーテル酢酸エス

テル、エチレングリコールモノブチルエーテル酢酸エステルなどのエーテルエステル類；ならびにメチルイソブチルケトンなどのケトン類が例示され、単独でも、2種以上の混合物でもよい。組成物の濃度は、下記のパターン形成方法に適した見掛け粘度、たとえばスクリーン印刷の場合は25℃において通常20~500Pa·s、好ましくは100~300Pa·sの範囲のペーストが得られるように、パターン形成方法によって任意に定めることができる。

【0032】さらに、本発明に用いられるペーストには、添加剤として、可塑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、感光性モノマー、重合開始剤、重合禁止剤、増感剤、安定剤、密着促進剤などを、必要に応じて配合することができる。これらのうち、可塑剤としては、フタル酸エステル類、グリコール酸エステル類、リン酸エステル類、セバチン酸エステル類、アジピン酸エステル類、クエン酸エステル類などを用いることができる。また、感光性ビヒクルに用いられる感光性モノマーとしては、アクリル酸エステルなどを用いることができる。

【0033】このようにして得られたペーストを、基材表面に印刷または塗布し、パターンを形成させる。パターン形成方法としては、スクリーン印刷法、ホトリソグラフィ法、リフトオフ法、エッチング法などが例示される。このようにして基材表面にパターンを形成されたペーストから、風乾などの常法によって有機溶媒を除去した後、たとえば500~580℃で10~30分間焼成して、本発明の導電性焼成体を基材表面に形成する。なお、エッチング法の場合は、焼成体上に感光性樹脂を露光、現像することによってパターンを形成した後、適当なエッチング剤を使用してエッチング処理を行い、最後に、残存した感光性樹脂を剥離して、パターン形成された導電性焼成体を得られる。

【0034】このような方法により、前述の組成物を用いて、本発明の導電性焼成体からなる電極が得られる。特に前述の構造の交流型ガス放電表示パネルのバス電極、または直流型ガス放電表示パネルの陽極を形成させて、本発明の交流型または直流型のガス放電表示パネルが得られる。なお、基板、透明電極、誘電体層、保護層、蛍光体、アドレス電極、陰極など、ガス放電表示パネルにおけるその他の構成要素は、従来から公知の材料と形成方法を用いることができる。

【0035】

【発明の効果】本発明の焼成体は、電気抵抗が低く、かつ、焼成体とガラス基板との界面の色調を効果的に黒味を帯びさせることができる。また、ペーストの印刷性などの諸特性が優れている。これをガス放電表示パネルの表示面側基板にバス電極や陽極として形成して使用すれば、電気抵抗が低いばかりでなく、ブラックストライプ的な効果が得られるので、外光の反射率を抑え、従来、単に銀や金などの粉末を使用したときに発生する表

示コントラストの低下や、表示される色調のずれといった表示品質上の問題が解決できる。そのうえ、表示セル内で発生した光を吸収しにくいので、電極に当たった光がセル内に反射され、その分だけより効果的に蛍光体を発光させることができる。さらに、本発明によって、このような電極を、安価で簡単に形成することができる。また、電極と同様にガラス基板表面に形成される配線に本発明の焼成体を適用して、電気抵抗が低く、裏面からの肉眼での識別が容易な配線を、簡単に安価に形成することができる。

【0036】本発明によって得られた電極をバス電極として用いた交流型ガス放電表示パネル、および陽極として用いた直流型ガス放電表示パネルは、優れた放電特性と表示特性が工業的に容易に得られることから、極めて有用である。

【0037】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をより詳細に説明する。これらの例において、部は重量部、組成の％は重量％を示す。本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

【0038】実施例1～5

銀粉末（平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、球状粒子）、ガラス粉末（ホウケイ酸鉛ガラス、軟化温度約 480°C 、平均粒径

$3\mu\text{m}$ 、球状粒子）、2-エチルヘキサン酸パラジウム（パラジウム分22％）、 V_2O_5 粉末（平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、不定形粒子）、 CuO 粉末（平均粒径 $3\mu\text{m}$ ）および Bi_2O_3 粉末（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）を、表1に示すような配合比で調合した。これを、エチルセルロースをエチレングリコールモノブチルエーテル酢酸エステルに溶解して調製した有機ビヒクルとともに、混練機で混練することによって、ペースト化した。

【0039】次に、これらのペーストを、325メッシュのスクリーン板を用いて、ソーダライムガラス基板のトップ面（Sn付着なし）上に、それぞれ線幅 $150\mu\text{m}$ 、長さ 50mm の印刷形状に、厚さ $15\mu\text{m}$ にスクリーン印刷し、 150°C で10分間乾燥した後、 580°C で10分間焼成することによって、評価試料を作製した。

【0040】得られた試料をガラス基板の背面側（印刷されていない面側）から観察したときの色調と反射率、焼成体表面の反射率およびシート抵抗値を測定した。その結果を表1に示す。なお、以下の表において、色調は、銀白色を1、黒色を5とする、濃色ほど数値の大きい5段階で評価した値を記した。

【0041】

【表1】

表1

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
成分（部）					
銀粉末	100	100	100	100	100
ガラス粉末	5	5	5	5	5
2-エチルヘキサン酸パラジウム	16	16	16	16	16
V_2O_5 粉末	1	1	1	1	1
Bi_2O_3 粉末	1	2	4	6	8
CuO 粉末	1	2	4	6	8
焼成シート					
色調	3	3	3	4	4
反射率（％） 背面側	25.8	22.1	18.5	16.9	15.3
焼成体表面	85.6	82.8	80.3	72.2	61.3
シート抵抗値（ $\text{m}\Omega/\square$ ）	6.5	7.1	8.3	11.2	14.1

【0042】実施例6～10

銀粉末（平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ 、球状粒子）パラジウム粉末（平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ 、球状粒子）、ガラス粉末（ホウケイ酸鉛ガラス、軟化温度約 450°C 、平均粒径 $4\mu\text{m}$ 、不定形粒子）、2-エチルヘキサン酸銀（銀分43％）、2-エチルヘキサン酸パラジウム（パラジウム分27％）、 V_2O_5 粉末（平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、不定形粒子）および Bi_2O_3 粉末（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）を、表2に示すような配合比で調合した。これを実施例1～5で用

いたのと同じ有機ビヒクルとともに、混練機を使用して混練することによってペースト化した。

【0043】次に、これらのペーストを、実施例1～5と同様の方法で処理することによって、評価試料を作製した。得られた試料について、実施例1～5と同様に評価を行った。その結果を表2に示す。

【0044】

【表2】

表2

	実 施 例				
	6	7	8	9	10
成分 (部)					
銀粉末	99.5	99	98.5	98	97
パラジウム粉末	0.5	1	1.5	2	3
ガラス粉末	8	8	8	8	8
2-エチルヘキサン酸銀	4	4	4	4	4
2-エチルヘキサン酸パラジウム	15	15	15	15	15
V ₂ O ₅ 粉末	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Bi ₂ O ₃ 粉末	2	2	2	2	2
焼成シート					
色調	3	3	3	3	3
反射率 (%) 背面側	21.8	21.4	20.9	20.6	20.1
焼成体表面	86.8	84.7	82.5	80.3	77.6
シート抵抗値 (mΩ/□)	6.6	6.9	7.4	8.0	9.3

【0045】実施例11～15

銀粉末 (平均粒径0.3μm、球状粒子)、ガラス粉末 (ホウケイ酸鉛ガラス、軟化温度約450℃、平均粒径4μm、不定形粒子)、2-エチルヘキサン酸銀 (銀分43%)、2-エチルヘキサン酸ルテニウム (ルテニウム分19%) およびV₂O₅ 粉末 (平均粒径2μm、不定形粒子) を、表3に示すような配合比で調合した。これを実施例1～5で用いたのと同じ有機ビヒクルとともに

に、混練機を使用して混練することによってペースト化した。

【0046】次に、これらのペーストを、実施例1～5と同様の方法で処理することによって、評価試料を作製した。得られた試料について、実施例1～5と同様に評価を行った。その結果を表3に示す。

【0047】

【表3】

表3

	実 施 例				
	11	12	13	14	15
成分 (部)					
銀粉末	100	100	100	100	100
ガラス粉末	4	4	4	4	4
2-エチルヘキサン酸銀	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
2-エチルヘキサン酸ルテニウム	15	15	15	15	15
V ₂ O ₅ 粉末	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0
焼成シート					
色調	3	3	3	3	3
反射率 (%) 背面側	26.6	25.8	25.2	24.6	24.3
焼成体表面	90.1	89.8	89.6	86.3	79.2
シート抵抗値 (mΩ/□)	6.6	6.7	6.9	7.3	7.5

【0048】実施例16～20

銀粉末 (平均粒径0.3μm、球状粒子)、ガラス粉末 (ホウケイ酸ビスマスガラス、軟化温度約500℃、平均粒径2μm、不定形粒子)、2-エチルヘキサン酸ルテニウム (ルテニウム分19%)、V₂O₅ 粉末 (平均粒径2μm、不定形粒子) およびRuO₂ 粉末 (平均粒

径0.3μm) を、表4に示すような配合比で調合した。これを実施例1～5で用いたのと同じ有機ビヒクルとともに、混練機を使用して混練することによってペースト化した。

【0049】次に、これらのペーストを、実施例1～5と同様の方法で処理することによって、評価試料を作製

した。得られた試料について、実施例1〜5と同様に評価を行った。その結果を表4に示す。

【0050】

【表4】

表4

	実 施 例				
	16	17	18	19	20
成分 (部)					
銀粉末	100	100	100	100	100
ガラス粉末	4	4	4	4	4
2-エチルヘキサン酸ルテニウム	5	10	15	20	30
V ₂ O ₅ 粉末	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
RuO ₄ 粉末	1	2	3	4	6
焼成シート					
色調	2	3	3	4	4
反射率 (%) 背面側	23.3	19.5	17.7	16.8	16.2
焼成体表面	90.2	89.8	89.3	88.6	88.4
シート抵抗値 (□Q/□)	5.8	6.6	7.3	7.9	8.2

【0051】実施例21〜25

銀粉末 (平均粒径1.5 μ m、球状粒子)、ガラス粉末 (ホウケイ酸鉛ガラス、軟化温度約450℃、平均粒径4 μ m、不定形粒子)、2-エチルヘキサン酸銀 (銀分43%)、2-エチルヘキサン酸パラジウム (パラジウム分27%)、V₂O₅ 粉末 (平均粒径2 μ m、不定形粒子)、Bi₂O₃ 粉末 (平均粒径5 μ m)およびCuO粉末 (平均粒径3 μ m)を、表5に示すような配合比で調合した。これをメタクリル酸エステル系重合体、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、ベンゾインブチルエーテル、イソプロピルチオキサントン、p-tert-ブチルカテコールおよび2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールをジエチレングリコールモノブチルエーテルに溶解して調製した感光性有機ビヒクルとともに、混練機を使用して混練することによってペースト化した。

【0052】次に、これらのペーストを、250メッシュのスクリーン板を用いて、ソーダライムガラス基板のトップ面 (Sn付着なし) 上に、厚さ15 μ mになるようにスクリーン印刷し、80℃で30分間乾燥した。ついでそれぞれ線幅150 μ mのパターンを形成するように、ホトマスクを用いて500mJ/cm²の露光を行った後、Na₂CO₃の0.4%水溶液によって2分間現像することにより、電極パターンを作製した。これを580℃で15分間焼成することによって、評価試料を作製した。

【0053】得られた試料について、実施例1〜5と同様に評価を行った。その結果を表5に示す。

【0054】

【表5】

表5

	実 施 例				
	21	22	23	24	25
成分 (部)					
銀粉末	100	100	100	100	100
ガラス粉末	8	8	8	8	8
2-エチルヘキサン酸銀	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
2-エチルヘキサン酸パラジウム	8	8	8	8	8
V ₂ O ₅ 粉末	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0
Bi ₂ O ₃ 粉末	1	1	1	1	1
CuO粉末	0.5	1	5	10	15
焼成シート					
色調	3	3	3	4	5
反射率 (%) 背面側	23.4	21.6	19.3	17.2	14.9
焼成体表面	87.6	85.2	80.5	73.3	64.0
シート抵抗値 (mΩ/□)	7.3	7.9	9.5	12.0	15.4

【0055】実施例26~30

銀粉末 (平均粒径1.0μm、球状粒子)、ガラス粉末 (ホウケイ酸ビスマスガラス、軟化温度約500℃、平均粒径2μm、不定形粒子)、2-エチルヘキサン酸ルテニウム (ルテニウム分19%)、V₂O₅粉末 (平均粒径2μm、不定形粒子) およびRuO₂粉末 (平均粒径0.3μm)を、表6に示すような配合比で調合した。これを実施例21~25で用いたのと同じ感光性有機ビ

ヒクルとともに、混練機を使用して混練することによってペースト化した。

【0056】次に、これらのペーストを、実施例21~25と同様の方法で処理することによって、評価試料を作製した。得られた試料について、実施例1~5と同様に評価を行った。その結果を表6に示す。

【0057】

【表6】

表6

	実 施 例				
	26	27	28	29	30
成分 (部)					
銀粉末	100	100	100	100	100
ガラス粉末	6	6	6	6	6
2-エチルヘキサン酸ルテニウム	5	10	15	20	30
V ₂ O ₅ 粉末	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
RuO ₂ 粉末	5	5	5	5	5
焼成シート					
色調	3	4	4	4	4
反射率 (%) 背面側	19.4	18.9	18.4	17.8	17.5
焼成体表面	89.2	89.0	86.6	88.1	87.3
シート抵抗値 (mΩ/□)	7.5	7.7	8.0	8.4	8.5

【0058】実施例31~35

銀粉末 (平均粒径1.5μm、球状粒子)、ガラス粉末 (ホウケイ酸鉛ガラス、軟化温度約480℃、平均粒径3μm、不定形粒子)、2-エチルヘキサン酸銀 (銀分43%)、2-エチルヘキサン酸パラジウム (パラジウム分27%)、V₂O₅粉末 (平均粒径2μm、不定形

粒子)、Bi₂O₃粉末 (平均粒径5μm)およびCuO粉末 (平均粒径3μm)を、表7に示すような配合比で調合した。これをエチルセルロースをエチレングリコールモノブチルエーテル酢酸エステルに溶解して調製した有機ビヒクルとともに、混練機を使用して混練することによってペースト化した。

【0059】実施例21～25で用いたのと同様の感光性有機ビヒクルを、250メッシュのスクリーン板を用いて、ソーダライムガラス基板のトップ面（Sn付着なし）上に、厚さ15 μm になるようにベタ印刷した。80℃で30分間乾燥した後、線幅150 μm 、線間70 μm のパターンを形成するように、ホトマスクを用いて500mJ/cm²の露光を行った後、Na₂CO₃の0.4%水溶液によって2分間現像することにより、複数の凹部を有する電極形成用のパターンを形成した。ついで、

スクリーン印刷用のスクイジーを用いて、さきに調製したペーストを凹部に注入し、150℃で15分間乾燥した後、凸部の感光性樹脂を剥離し、580℃で10分間焼成することによって、評価試料を作製した。

【0060】得られた試料について、実施例1～5と同様に評価を行った。その結果を表7に示す。

【0061】

【表7】

表7

	実 施 例				
	31	32	33	34	35
成分 (部)					
銀粉末	100	100	100	100	100
ガラス粉末	10	10	10	10	10
2-エチルヘキサン酸銀	3	3	3	3	3
2-エチルヘキサン酸バラジウム	33	24	16	8	4
V ₂ O ₅ 粉末	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0
Bi ₂ O ₃ 粉末	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0
CuO粉末	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0
焼成シート					
色調	4	3	3	3	4
反射率 (%) 背面側	17.7	18.2	18.4	18.7	19.2
焼成体表面	82.7	85.8	87.2	87.4	87.7
シート抵抗値 (Ω/\square)	14.5	11.8	9.3	8.1	7.8

【0062】実施例36～40

銀粉末（平均粒径1.5 μm 、球状粒子）、ガラス粉末（ホウケイ酸鉛ガラス、軟化温度約450℃、平均粒径4 μm 、不定形粒子）、2-エチルヘキサン酸ルテニウム（ルテニウム分19%）、V₂O₅粉末（平均粒径2 μm 、不定形粒子）およびRuO₂粉末（平均粒径0.3 μm ）を、表8に示すような配合比で調合した。これを実施例31～35で用いたのと同じ有機ビヒクルとともに

に、混練機を使用して混練することによってペースト化した。

【0063】次に、これらのペーストを、実施例31～35と同様の方法で処理することによって、評価試料を作製した。得られた試料について、実施例1～5と同様に評価を行った。その結果を表8に示す。

【0064】

【表8】

表8

	実 施 例				
	36	37	38	39	40
成分 (部)					
銀粉末	100	100	100	100	100
ガラス粉末	5	5	5	5	5
2-エチルヘキサン酸ルテニウム	10	10	10	10	10
V ₂ O ₅ 粉末	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
RuO ₃ 粉末	1	5	10	20	30
焼成シート					
色調	3	4	4	5	5
反射率 (%) 背面側	23.7	19.4	17.6	16.2	15.6
焼成体表面	90.3	90.0	89.7	86.1	83.2
シート抵抗値 (mΩ/□)	7.2	7.7	8.4	10.3	12.5

【0065】比較例1～3

表9に示すように、実施例1～5に用いた銀粉末、ガラス粉末および2-エチルヘキサン酸パラジウムを用い、V₂O₅ 粉末および他の酸化物を配合しない比較例1のペースト；実施例1～5に用いた銀粉末、ガラス粉末、V₂O₅ 粉末、Bi₂O₃ 粉末およびCuO粉末を用い、金属原子含有有機化合物を配合しない比較例2のペースト；ならびに実施例11～15に用いた銀粉末、ガ

ラス粉末、2-エチルヘキサン酸銀および2-エチルヘキサン酸ルテニウムを用い、V₂O₅ を配合しない比較例3のペーストを、それぞれ実施例1～5と同様な方法で処理して、評価試料を作製した。得られた試料について、実施例1～5と同様の評価を行った。その結果を表9に示す。

【0066】

【表9】

表9

	比 較 例		
	1	2	3
成分 (部)			
銀粉末	100	100	100
ガラス粉末	5	5	4
2-エチルヘキサン酸銀	-	-	2.5
2-エチルヘキサン酸パラジウム	16	-	-
2-エチルヘキサン酸ルテニウム	-	-	15
V ₂ O ₅ 粉末	-	2	-
Bi ₂ O ₃ 粉末	-	2	-
CuO 粉末	-	5	-
焼成シート			
色調	3	3	2
反射率 (%) 背面側	30.5	27.3	36.3
焼成体表面	49.6	45.1	50.2
シート抵抗値 (mΩ/□)	26.2	18.2	12.4

【0067】実施例1～40で得られた本発明の焼成体は、十分な色調と表示コントラストが得られる濃色を呈し、焼成体表面の反射率が十分に大きくて、背景側の反射率が小さく、しかも優れた導電性を示した。これらに対して、比較例1～3で得られた焼成体は、いずれの場

合も、色調、反射率および電気抵抗のすべてを満足させるような結果は得られなかった。

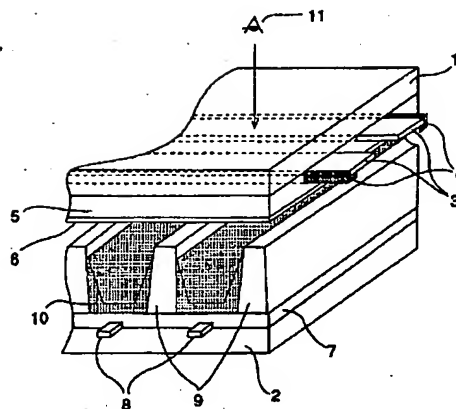
【図面の簡単な説明】

【図1】典型的なガス放電表示パネルの基本構造を示す斜視図である。

【符号の説明】

- | | |
|----------|----------|
| 1 表示面側基板 | 6 保護層 |
| 2 背面側基板 | 7 誘電体層 |
| 3 透明電極 | 8 アドレス電極 |
| 4 バス電極 | 9 隔壁 |
| 5 誘電体層 | 10 蛍光体 |
| | 11 観察者 |

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H05K 1/09

識別記号

F I

C 04 B 35/00

J

(72)発明者 関本 秀樹

新潟県新潟市濁川3993番地 ナミックス株
式会社内